

REC'D 15 NOV 2000

WIPO

PCT

PCT/JP/00/06466
09/856139

20.09.00

#379/12/2/66

Oada

EU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第277255号

出 願 人

Applicant(s):

三益半導体工業株式会社
長野電子工業株式会社
直江津電子工業株式会社
信越半導体株式会社

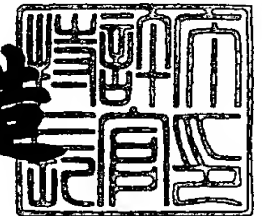
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3087632

【書類名】 特許願
【整理番号】 75730-P
【提出日】 平成11年 9月29日
【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿
【国際特許分類】 H01L 21/463
【発明者】

【住所又は居所】 群馬県群馬郡群馬町保渡田 2 1 7 4 番地 1
三益半導体工業株式会社 半導体事業部内

【氏名】 丸山 文明

【発明者】

【住所又は居所】 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0
信越半導体株式会社 白河工場内

【氏名】 内藤 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 長野県更埴市大字屋代 1 3 9 3 番地
長野電子工業株式会社内

【氏名】 内山 敦雄

【特許出願人】

【識別番号】 390004581

【住所又は居所】 群馬県群馬郡群馬町足門 7 6 2 番地

【氏名又は名称】 三益半導体工業株式会社

【代表者】 中澤 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 591037498

【住所又は居所】 長野県更埴市大字屋代 1 3 9 3 番地

【氏名又は名称】 長野電子工業株式会社

【代表者】 市川 和成

【特許出願人】

【識別番号】 000214928

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村 大字城野
腰新田 5 9 6 番地 2

【氏名又は名称】 直江津電子工業株式会社

【代表者】 松澤 秀美

【特許出願人】

【識別番号】 000190149

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番 2 号

【氏名又は名称】 信越半導体株式会社

【代表者】 小柳 俊一

【代理人】

【識別番号】 100080230

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋 3 丁目 7 番 8 号
若井ビル 3 0 2 号

【弁理士】

【氏名又は名称】 石原 詔二

【電話番号】 03-5951-0791

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006921

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702104

【包括委任状番号】 9702721

【包括委任状番号】 9702297

【包括委任状番号】 9804626

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウェーハ、エピタキシャルウェーハ及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面の付着ボロンの量が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であることを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項 2】 深さ $0.5 \mu\text{m}$ 迄の表面層内におけるボロン量の該表面層直下のバルクシリコン中のボロンの濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項 3】 多結晶シリコン層と単結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該界面近傍層に外接するシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である多結晶層を一方の主面に有することを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項 4】 単結晶シリコン基板の背面に多結晶シリコン層を有するシリコンエピタキシャルウェーハであって、基板の単結晶シリコンと多結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン濃度の該近傍層に外接する基板シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハ。

【請求項 5】 CVDシリコン酸化物膜との界面近傍 $0.5 \mu\text{m}$ 内の単結晶シリコン層中のボロン濃度の該層に接するバルクシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるCVDシリコン酸化物膜を一方の主面に有することを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項 6】 基板の背面にCVDシリコン酸化物膜を有するシリコンエピタキシャルウェーハであってCVDシリコン酸化物膜との界面近傍 $0.5 \mu\text{m}$ 内の単結晶シリコン基板中のボロン濃度の該層に接する基板シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハ。

【請求項 7】 多結晶層の少なくとも一部におけるボロン濃度が $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である多結晶層を背面に有することを特徴とする請求項 3 記載のシリコンウェーハ。

【請求項 8】 多結晶層の少なくとも一部におけるボロン濃度が $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である多結晶層を背面に有することを特徴とする請求項 4 記載のシリコンエピタキシャルウェーハ。

【請求項 9】 単結晶シリコン層の一方の主面に多結晶シリコン層と該多結晶シリコン層上に CVD シリコン酸化物膜を有するシリコンウェーハであって、多結晶シリコン層と単結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該界面近傍層に外接するシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、シリコン酸化物膜と多結晶シリコン層との界面を含む幅 $0.5 \mu\text{m}$ の界面近傍多結晶シリコン層中のボロン濃度の該近傍多結晶シリコン層に外接する多結晶シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項 10】 基板の背面に多結晶シリコン層と該多結晶シリコン層上に CVD シリコン酸化物膜を有するシリコンエピタキシャルウェーハであって、多結晶シリコン層と単結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該界面近傍層に外接するシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、シリコン酸化物膜と多結晶シリコン層との界面を含む幅 $0.5 \mu\text{m}$ の界面近傍多結晶シリコン層中のボロン濃度の該近傍多結晶シリコン層に外接する多結晶シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハ。

【請求項 11】 単結晶シリコンバルク中のボロンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3、5、7 及び 9 のいずれか 1 項記載のシリコンウェーハ。

【請求項 12】 基板中のボロンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項 4、6、8 及び 10 のいずれか 1 項記載のシリコンエピタキシャルウェーハ。

【請求項 13】 請求項 1 ～ 3、5、9 及び 11 のいずれか 1 項記載のシリコンウェーハを製造するにあたり、ボロン濃度が 15 ng/m^3 以下の雰囲気中当該シリコンウェーハの処理、保管等の取り扱いを行うことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

【請求項 14】 請求項 4、6、8、10 及び 12 のいずれか 1 項記載のシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、ボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気中で当該シリコンエピタキシャルウェーハの処理、保管等の取り扱いを行うことを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法。

【請求項 15】 請求項 3、7 及び 9 のいずれか 1 項記載のシリコンウェーハを製造するにあたり、多結晶シリコン層の形成をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

【請求項 16】 請求項 4、8、10 及び 12 のいずれか 1 項記載のシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、多結晶シリコン層の形成をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法。

【請求項 17】 請求項 5、9 及び 11 のいずれか 1 項記載のシリコンウェーハを製造するにあたり、CVD シリコン酸化物膜の成膜をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

【請求項 18】 請求項 6、10 及び 12 のいずれか 1 項記載のシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、CVD シリコン酸化物膜の成膜をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法。

【請求項 19】 請求項 3、7、9 及び 11 のいずれか 1 項記載のシリコンウェーハを製造するにあたり、ボロンの付着量を $1 \times 10^{10} \text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下に抑制した表面に多結晶層を形成することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

【請求項 20】 請求項 4、8、10 及び 12 のいずれか 1 項記載のシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、ボロンの付着量を $1 \times 10^{10} \text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下に抑制した表面に多結晶層を形成することを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法。

【請求項 21】 雰囲気中のボロン濃度を $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下とすることを特徴とする雰囲気調整設備。

【請求項 22】 雰囲気中のボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下であることを特徴とするクリーンルーム。

【請求項 2 3】 ボロンレスフィルタとボロン吸着フィルタを有する空調機と、ボロンレスフィルタを有する 1 または複数のウェーハ処理装置とを有し、雰囲気ガスが該空調機と該クリーンルームと該ウェーハ処理装置の間を循環するように構成されたことを特徴とするクリーンルーム用空調設備。

【請求項 2 4】 ボロンレスフィルタとボロン吸着フィルタを有することを特徴とする請求項 2 3 記載のクリーンルーム用空調設備。

【請求項 2 5】 ウェーハ処理装置の内圧がクリーンルーム内圧より高く、該クリーンルーム内圧が外気圧より高く調整されていることを特徴とする請求項 2 3 又は 2 4 記載のクリーンルーム用空調設備。

【請求項 2 6】 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項記載のウェーハを製造するにあたり、請求項 2 3 ～ 2 5 のいずれか記載のクリーンルーム用空調設備を用いて実施することを特徴とするウェーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、品質の安定したシリコンウェーハ、エピタキシャルウェーハ及びそれらの製造方法並びにクリーンルーム用空調設備に関する。

【0 0 0 2】

【関連技術】

デバイス製作工程における加熱処理によって材料のシリコンウェーハの電気特性がシリコンウェーハ中の不純物元素やシリコンウェーハに付着した不純物元素によって変化し、これがデバイス不良の原因となるので、これを避ける事はデバイスの高度化と共にますます重要となり、デバイス生産における大きな課題となっている。

【0 0 0 3】

その方策の一つとして、図 1 0 に示すごとく、シリコンウェーハ W の背面に多結晶シリコン層〔P B S (Poly Back Seal) 膜〕6 2 を形成し、この P B S 膜中に存在する結晶粒界を不純物元素の吸収源として利用する方法が実用化されており、背面に P B S 膜を形成した、所謂 P B S 膜付きのウェーハやエピタキシャル

ウェーハが製品として利用されている。

【0004】

IIIB族元素の中の特にボロンはシリコンにP型導電性を賦与し、かつその導電率を所定の値に調整するために、積極的に活用されるが、他方、シリコンウェーハを取り扱う雰囲気やウェーハの処理工程で用いられる装置、材料等からウェーハに付着するボロンは熱処理工程中にシリコンウェーハ内部に拡散し、ウェーハの所定の電気特性を乱す外乱要因となるので、雰囲気やこれらの装置、材料等からのボロンによる汚染は極力防止することが求められる。

【0005】

仮にシリコンウェーハ表面に $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ のボロンが付着した場合、これがウェーハ表面から内部（深さ $1 \mu\text{m}$ 程度）に拡散すると、電気抵抗率の値で数 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ に相当するので、バルクの電気抵抗率の値が $1 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 以上のウェーハでは、デバイスが作り込まれるウェーハ表面層の電気特性にかなりの変動を来す。

【0006】

また、PBS膜付きウェーハや同じくPBS膜付きエピタキシャルウェーハの場合には、PBS膜を形成するべきウェーハ表面に付着したボロンはPBS膜形成工程やその後のエピタキシャル層成長工程での加熱処理の際に主にPBS膜中に拡散する。また、エピタキシャル層を成長させるべき基板面にボロンが付着すると層の成長時の加熱によってこれらのボロン元素は基板とエピタキシャル層の界面からそれぞれの内部へ拡散する。これらが原因で基板の電気抵抗率が数 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 以上のエピタキシャルウェーハを用いるデバイスで所定の特性が得られないことが起こることがある。

【0007】

さらに、エピタキシャルウェーハの製造におけるエピタキシャル層成長時には、背面のPBS膜が特にウェーハ周縁部において、成長室内の成分ガスによってエッチングされて膜厚の不整化や表面の荒れが生じることがあり、これを防止する目的でPBS膜の上にさらにCVD (Chemical Vapor Deposition) 法によってシリコン酸化物の膜 (CVDシリコン酸化物膜) を形成することが行われるが、このCVD工程においても前述と同様にボロンによる汚染が生じると、この工

程、ならびにその後のエピタキシャル層成長工程におけるウェーハの温度上昇によって付着したボロンは主としてP B S膜中に拡散し、前述と同様、デバイス特性に悪影響を与える。

【0008】

上述した従来の問題点をP B S膜付エピタキシャルウェーハの場合を例にとってさらに具体的に説明する。図10は従来のP B S膜付エピタキシャルウェーハの製造工程を示す説明図で、(a)はシリコンウェーハW、(b)はシリコンウェーハWに多結晶シリコン層62を形成した状態、(c)は次のエピタキシャル層成長工程における上述したエッチングを防止するため(b)のシリコンウェーハWの背面の多結晶シリコン層(P B S膜)62上にさらにC V Dシリコン酸化物膜64を形成した状態、(d)はシリコンウェーハの表面の多結晶シリコン層62を除去した状態及び(e)は(d)の状態からシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層66を形成した状態をそれぞれ示す。

【0009】

この従来の背面P B S膜付エピタキシャルウェーハの製造においては、まず、シリコンウェーハWと多結晶シリコン層(P B S膜)62の界面70にボロンBが付着し、汚染が発生する〔図10(b)〕。次に、多結晶シリコン層62とC V D膜64の界面72にボロンBの汚染が発生する〔図10(c)〕。シリコンウェーハWの表面の多結晶シリコン層62を除去した後〔図10(d)〕、さらに、エピタキシャル層成長工程(高温熱処理)を経ると、それぞれの界面70、72に存在していたボロンBは主としてP B S膜62の内部に拡散し、P B S膜62の全体を汚染し、ボロン汚染されたP B S膜62aとなってしまう〔図10(e)〕。

【0010】

一方、従来の半導体ウェーハの処理、例えば洗浄、搬送、保管、成膜等を行うクリーンルーム等(洗浄機、ウェーハ保管庫、成膜装置等を含む)では、ウェーハに接触する雰囲気中に存在するボロンがウェーハ表面にどの程度付着するかについて両者の間の定量的な関係は全く不明であった。よって、ウェーハに接触する雰囲気中のボロン濃度をどのような値に管理すればウェーハ上に付着するボロ

ン量をデバイス特性を阻害しない値以下に抑制することができるかが全く不明で高品質ウェーハの製造におけるボロン汚染の防止を効果的に実施することが困難であった。すなわち、工程中のウェーハ上に付着したボロン量の測定には多大な時間を要するため、その結果を装置側に直ちにフィードバックできず、ボロン汚染を防止するための管理をオンラインで実施することが不可能であった。したがって、ウェーハ上のボロン量の測定によってボロン汚染防止の管理を行っている限り、安定した品質のウェーハを作ることは困難であった。

【 0 0 1 1 】

また、従来の半導体ウェーハの処理、例えば洗浄、搬送、保管、成膜等を行うクリーンルーム（洗浄機、ウェーハ保管庫、成膜装置等を含む）において使用するエアフィルタは、一般にガラス繊維でできており、ウェーハの処理の際に雰囲気中にフッ化水素酸ガス等の腐食性ガスが存在すると、この付着によりボロンが雰囲気中に溶出することが知られている。

【 0 0 1 2 】

たとえば、クリーンルームの空調設備としては、図 1 1 に示すような構成が使われている。図 1 1 において 1 2 はクリーンルーム 1 4 を構成する空調設備で、該クリーンルーム 1 4 内には各種のウェーハ処理室、図示例の場合には、CVD 処理室 1 6、CVD 炉体室 1 8、PBS 膜形成室 2 0、PBS 炉体室 2 2 が設けられている。上記各室 1 6、1 8、2 0、2 2 には 1 又は複数のエア流入口が設けられており、各エア流入口にはエアフィルタ 1 6 a、1 6 b、1 8 a、2 0 a、2 0 b、2 2 a が設置されている。

【 0 0 1 3 】

それぞれのウェーハ処理室には各種のウェーハ処理装置が配備されている。例えば、該 CVD 処理室 1 6 には、CVD 処理前洗浄機 2 4、乾燥機 2 6 及び保管用クリーンブース 2 8 が配備されている。該 CVD 炉体室 1 8 には、CVD 装置 3 0 が配置されている。該 PBS 膜形成室 2 0 には、PBS 膜形成前洗浄機 3 2、乾燥機 3 4 及び保管用クリーンブース 3 6 が配備されている。該 PBS 炉体室 2 2 には、PBS 装置 3 8 が配置されている。上記各装置 2 4、2 6、2 8、3 0、3 2、3 4、3 6、3 8 のエア流入口にはエアフィルタ 2 4 a、2 6 a、2

8a, 30a, 32a, 34a, 36a, 38aが設置されている。39はクリーンルーム14の下流側に設けられたエアの排出用空間である。該エア排出用空間39は回収用パイプ43に接続されている。

【0014】

該クリーンルーム14の上流側には、上流から下流に向かって外調機40、不純物除去装置42及び空調機44が直列状に配置されている。該外調機40と不純物除去装置42とは第1エアパイプ46で接続され、該不純物除去装置42と空調機44とは第2エアパイプ48で接続されている。該空調機44と上記したクリーンルーム14の各室のエア流入口に設置された各エアフィルタ16a, 16b, 18a, 20a, 20b, 22aとは第3エアパイプ50で接続されている。

【0015】

該外調機40はエア流入側にロールフィルタ99、中性能フィルタ52、エア流出側にファン54を有している。該不純物除去装置42は、NO_x及びSO_xを除去するためのケミカルフィルタから構成されている。該空調機44はエア流入側ファン56、次にプレフィルタ98、エア流出側に中性能フィルタ58を有している。

【0016】

上記のような構成を有する従来のクリーンルーム用空調設備12においては、外気は外調機40、不純物除去装置42及び空調機44を通り、ついで各エアフィルタ16a, 16b, 18a, 20a, 20b, 22aを介して、CVD処理室16、CVD炉本体18、PBS膜形成室20、PBS炉本体22の内部にそれぞれ導入される。CVD処理は一般的には、薄膜材料を構成する一種又は数種の化合物ガス、単体ガスをウェーハ上に供給し、気相又はウェーハ表面での化学反応により所望の薄膜を形成させる処理をいうが、例えばPBS膜を形成したウェーハ背面にシリコン酸化物を蒸着してエピタキシャル工程におけるオートドーブを防止する処理として適用することができる。

【0017】

各室に導入されたエアは、エアフィルタ24aを介して洗浄機24に、さらに

エアフィルタ 26 a を介して乾燥機 26 に、エアフィルタ 28 a を介して保管用クリーンブース 28 に、エアフィルタ 30 a を介して CVD 装置 30 に、エアフィルタ 32 a を介して PBS 前洗浄機 32 に、エアフィルタ 34 a を介して乾燥機 34 に、エアフィルタ 36 a を介して保管用クリーンブース 36 に、及びエアフィルタ 38 a を介して PBS 装置 38 内にそれぞれ導かれ、最後にエア排出用空間 39 に排出される。但し、洗浄機 24, 32 からは一部直接排気され CVD 装置 30 からは全量が排気される。エア排出用空間 39 に排出されたエアは供給量全体の約 80% 程度で、回収用パイプ 43 を経て第 2 エアパイプ 48 に戻されて再利用される。

【0018】

このような従来のクリーンルーム用空調設備においては、エアフィルタ 16 a, 16 b, 18 a, 20 a, 20 b, 22 a, 24 a, 26 a, 28 a, 30 a, 32 a, 34 a, 36 a, 38 a には U L P A フィルタ（例えば、日本無機株式会社製、NMO-320）が用いられるのが通常である。この U L P A フィルタはボロンを除去する機能を有しないだけでなく、逆にボロンを放出するおそれがある。また、中性能フィルタ 52 及び 58（例えば、日本無機株式会社製、ASTC-56-95）も同様にボロンを除去する機能を有しておらず、ボロンを放出するおそれのあるものである。したがって、このようなフィルタを組み込んだ従来のクリーンルーム用の空調設備ではクリーンルーム内の雰囲気中のボロン濃度を調整することは不可能であった。

【0019】

さらに、ボロンレスフィルタ（ボロンを放出しないエアフィルタ）及びボロン吸着フィルタ（ボロンを吸着するフィルタ）は知られているが、これらのフィルタを効果的に使用してウエーハへのボロンの付着量を所定の値以下に効率よく抑える良好な方策についてはいまだ提案されていないのが現状である。結合型基板の製造におけるクリーンルーム内の雰囲気中のボロンの悪影響について言及した文献はあるが、具体的な除去設備を実現することの困難性について指摘している（例えば、特許第 2723787 号公報）のみで、ボロンの有効な除去とクリーンルーム内の雰囲気中のボロン量を所定の範囲内に管理することには言及してい

ない。

【 0 0 2 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上述したウェーハ及びエピタキシャルウェーハについての問題点を解決するため、これらウェーハやエピタキシャルウェーハが接触する雰囲気中のボロン濃度と、その雰囲気中に置かれたこれらウェーハ表面に付着するボロンの量との間の関係を定量的に把握し、また、ボロンの付着量とそれによる各種の製品中のボロン濃度分布に与える影響を実験的に明らかにし、これらの知見に基づいて、環境からのボロンの汚染を抑制し、デバイス特性に悪影響を与えないシリコンウェーハ及びエピタキシャルウェーハを安定して製造することに成功した。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 1 の目的は、環境からのボロン汚染を抑制しデバイス特性に悪影響を与えない品質の安定したシリコンウェーハ、エピタキシャルウェーハ及びそれらの効果的な製造方法を提供することにある。

【 0 0 2 2 】

本発明者らは、さらに上記した従来のクリーンルーム空調設備の問題点を解決すべく、クリーンルーム（洗浄機、ウェーハ保管庫、成膜装置等を含む）内の空気をインピンジャーにて純水中に溶解させ、それを ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）にて分析する事により雰囲気中のボロン濃度を測定し、このボロン濃度とウェーハに吸着するボロン濃度の関係について鋭意検討を続けた結果、両者の間に一定の関係が存在することを見出すとともにクリーンルームの雰囲気中のボロン濃度を所定濃度以下に抑えることに成功した。

【 0 0 2 3 】

本発明の第 2 の目的は、ウェーハ上へのボロン汚染を安価に防ぐことができるようにした雰囲気調整装置、クリーンルーム及びクリーンルーム用空調設備を提供することにある。

【 0 0 2 4 】

【課題を解決するための手段】

上記第 1 の課題を解決するために、本発明のシリコンウェーハの第 1 の態様は、表面の付着ボロンの量が $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

本発明のシリコンウェーハの第 2 の態様は、深さ $0.5 \mu\text{m}$ 迄の表面層内におけるボロン量の該表面層直下のバルクシリコン中のボロンの濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

本発明のシリコンウェーハの第 3 の態様は、多結晶シリコン層と単結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該界面近傍層に外接するシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下である多結晶層を一方の主面に有することを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの第 1 の態様は、単結晶シリコン基板の背面に多結晶シリコン層を有するシリコンエピタキシャルウェーハであって基板の単結晶シリコンと多結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該近傍層に外接する基板シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

本発明のシリコンウェーハの第 4 の態様は、CVDシリコン酸化物膜との界面近傍 $0.5 \mu\text{m}$ 内の単結晶シリコン層中のボロン濃度の該層に接するバルクシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であるCVDシリコン酸化物膜を一方の主面に有することを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの第 2 の態様は、基板の背面にCVDシリコン酸化物膜を有するシリコンエピタキシャルウェーハであってCVDシリコン酸化物膜との界面近傍 $0.5 \mu\text{m}$ 内の単結晶シリコン基板中のボロン濃度の該層に接する基板シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

上記シリコンエピタキシャルウェーハにおいて、環境中のボロン汚染を有効に抑制し、多結晶層中のボロン濃度は、好ましくは $5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ 以下、より好ましくは $3 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ 以下、最も好ましくは $1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ 以下である。

【 0 0 3 1 】

本発明のシリコンウェーハの第 5 の態様は、単結晶シリコン層の一方の主面に多結晶シリコン層と該多結晶シリコン層上に CVD シリコン酸化物膜を有するシリコンウェーハであって、多結晶シリコン層と単結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該界面近傍層に外接するシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であり、シリコン酸化物膜と多結晶シリコン層との界面を含む幅 $0.5 \mu\text{m}$ の界面近傍多結晶シリコン層中のボロン濃度の該近傍多結晶シリコン層に外接する多結晶シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 3 2 】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの第 3 の態様は、基板の背面に多結晶シリコン層と該多結晶シリコン層上に CVD シリコン酸化物膜を有するシリコンエピタキシャルウェーハであって、多結晶シリコン層と単結晶シリコン層の界面を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン量の該界面近傍層に外接するシリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であり、シリコン酸化物膜と多結晶シリコン層との界面を含む幅 $0.5 \mu\text{m}$ の界面近傍多結晶シリコン層中のボロン濃度の該近傍多結晶シリコン層に外接する多結晶シリコン中のボロン濃度に対する増分が $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

上記シリコンウェーハにおいて、単結晶シリコンバルク中のボロンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ 以下である製品に対して特に有効である。

【 0 0 3 4 】

上記シリコンエピタキシャルウェーハにおいて、基板中のボロンの濃度が $1 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ 以下である製品に対して特に有効である。

【 0 0 3 5 】

本発明のシリコンウェーハの製造方法の第1の態様は、上記したシリコンウェーハを製造するにあたり、ボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とする。

【0036】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法の第1の態様は、上記したシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、ボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とする。

【0037】

本発明のシリコンウェーハの製造方法の第2の態様は、上記したシリコンウェーハを製造するにあたり、多結晶シリコン層の形成をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とする。

【0038】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法の第2の態様は、上記したシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、多結晶シリコン層の形成をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とする。

【0039】

本発明のシリコンウェーハの製造方法の第3の態様は、上記したシリコンウェーハを製造するにあたり、CVDシリコン酸化物膜の成膜をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とする。

【0040】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法の第3の態様は、上記したシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、CVDシリコン酸化物膜の成膜をボロン濃度が $15\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の雰囲気で行うことを特徴とする。

【0041】

本発明のシリコンウェーハの製造方法の第4の態様は、上記したシリコンウェーハを製造するにあたり、ボロンの付着量を $1 \times 10^{10} \text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下に抑制した表面に多結晶層を形成することを特徴とする。

【0042】

本発明のシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法の第4の態様は、上記し

たシリコンエピタキシャルウェーハを製造するにあたり、ボロンの付着量を $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下に抑制した表面に多結晶層を形成することを特徴とする。

【0043】

本発明の雰囲気調整設備は、雰囲気中のボロン濃度を 15 ng/m^3 以下とすることを特徴とする。

【0044】

本発明のクリーンルームは、クリーンルームの雰囲気中のボロン濃度が 15 ng/m^3 以下であることを特徴とする。

【0045】

本発明のクリーンルーム用空調設備は、ボロンレスフィルタとボロン吸着フィルタを有する空調機と、ボロンレスフィルタを有する1または複数のウェーハ処理装置とを有し、雰囲気ガスが該空調機と該クリーンルームと該ウェーハ処理装置の間を循環するように構成されたことを特徴とする。

【0046】

上記クリーンルーム用空調設備において、ボロンレスフィルタとボロン吸着フィルタを設けるのが好ましい。

【0047】

上記クリーンルーム用空調設備において、ウェーハ処理装置の内圧がクリーンルーム内圧より高く、該クリーンルーム内圧が外気圧より高く調整されるのが好適である。

【0048】

本発明のウェーハの製造方法は、上記したウェーハを製造するにあたり、上記クリーンルーム用空調設備を用いて実施することを特徴とする。

【0049】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を添付図面中、図1～図3に基づいて説明するが、この実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の発明思想から逸脱しない限り、種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0050】

図 1 は本発明による各種シリコンウェーハ製法の 1 例として背面 P B S 膜付きシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法を示すフローチャートで、図 2 はそのエピタキシャルウェーハの製造手順を示す説明図である。

【 0 0 5 1 】

図 1 において、1 0 0 はエピタキシャルウェーハ用の基板であるシリコンウェーハ製造工程で、シリコン単結晶インゴットを常法により、スライス、面取り、ラップ、エッチング、アニール等の各工程を経てシリコンウェーハ W が製造される。

【 0 0 5 2 】

1 0 2 は、P B S 膜形成工程で、例えば真空度 0 . 2 ~ 1 Torr、6 0 0 ~ 7 0 0 °C で原料の SiH_4 を分解して、上記基板シリコンウェーハに多結晶シリコンを析出させて、厚さ 0 . 5 ~ 2 μm の P B S 膜 6 2 を形成する。本発明においては、この P B S 膜形成工程を後述する雰囲気中のボロン濃度の極めて低いクリーンルーム中で行うのが特徴である。これによってシリコンウェーハ W と多結晶シリコン層 (P B S 膜) 6 2 の界面 7 0 におけるボロン汚染を抑制することができる。

【 0 0 5 3 】

所望に応じて、この段階でシリコンウェーハ W を取り出すことも可能である。この場合上記界面 7 0 におけるボロン汚染を抑制した多結晶シリコン層 6 2 を設けたシリコンウェーハ W を得ることができる [図 2 (b)] 。

【 0 0 5 4 】

1 0 4 は、C V D シリコン酸化物膜の形成工程で、例えば大気圧下 3 8 0 ~ 5 0 0 °C で SiH_4 及び酸素を用い、シリコンウェーハ W の背面側の P B S 膜 6 2 の上にシリコン酸化物を析出させ、膜厚 0 . 2 ~ 2 μm の C V D シリコン酸化物膜 6 4 を形成する [図 2 (c)] 。本発明においては、この C V D シリコン酸化物膜形成工程を後述する雰囲気中のボロン濃度の極めて低いクリーンルームにおいて行うのが特徴である。これによって、P B S 膜 6 2 と C V D シリコン酸化物膜 6 4 の界面 7 2 におけるボロン汚染を抑制することができる。

【 0 0 5 5 】

106は、エピタキシャル層成長工程で、シリコンウェーハWの表面の多結晶シリコン層62を除去した後〔図2（d）〕、背面にPBS膜62及びCVDシリコン酸化物膜64を有するシリコンウェーハWの表面に例えば大気圧下1000～1200℃で SiHCl_3 と H_2 の混合気体を流して厚さ3～15 μm のエピタキシャル層66を形成する。この時、界面70, 72におけるボロン汚染が本発明の方法に従ってその付着量を $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$ 以下に抑制されているとPBS膜62へのボロン拡散は多結晶層中のボロン濃度（例えば $3 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ ）に影響を与えない。

【0056】

108は、背面PBS膜付エピタキシャルウェーハ取出し工程で、ボロン汚染が極力抑制された背面PBS膜付エピタキシャルウェーハ68を得ることができる〔図2（e）〕。

【0057】

次に、本発明のシリコンウェーハ及びシリコンエピタキシャルウェーハの製造を行うために好適に用いられる本発明のクリーンルーム及びその空調設備の実施の形態を図3とともに説明する。

【0058】

この実施の形態は1例として示されるもので、本発明の発明思想から逸脱しない限り、種々の変形が可能なことはいうまでもない。図3において図11と同一の構成又は類似の構成は同一の符号によって示され、その構成作用についての再度の説明は省略する。

【0059】

図3に示した本発明のクリーンルーム用空調設備12aは、図11に示した従来のクリーンルーム用空調設備12とフィルタ構成以外は全く同様の構成であり、フィルタ構成以外については必要な場合を除いて再度の説明は省略する。

【0060】

本発明のクリーンルーム用空調設備12aの眼目は、従来設備12におけるエアフィルタ16a, 16b, 18a, 20a, 20b, 22a, 24a, 26a, 28a, 30a, 32a, 34a, 36a, 38aに代えてボロンレスフィル

タ 1 6 x, 1 6 y, 1 8 x, 2 0 x, 2 0 y, 2 2 x, 2 4 x, 2 6 x, 2 8 x, 3 0 x, 3 2 x, 3 4 x, 3 6 x, 3 8 x, を用い、さらに中性能フィルタ 5 2, 5 8 に代えてボロンレス中性能フィルタ 5 2 x, 5 8 x を用い、プレフィルタ 9 8、ロールフィルタ 9 9 に代えてボロンレスプレフィルタ 9 8 x、ボロンレスロールフィルタ 9 9 x を用い、その上、外調機 4 0 のボロンレス中性能フィルタ 5 2 x の下流側にボロン吸着フィルタ 4 0 x を設け、空調機 4 4 のボロンレス中性能フィルタ 5 8 x の下流側にボロン吸着フィルタ 4 4 x を設けたことである。

【 0 0 6 1 】

上記のような構成を有する本発明のクリーンルーム用空調設備 1 2 a においては、外気は外調機 4 0、不純物除去装置 4 2 及び空調機 4 4 を通り、ついで各ボロンレスフィルタ 1 6 x、1 6 y、1 8 x、2 0 x、2 0 y、2 2 x を介して、CVD 処理室 1 6、CVD 炉体室 1 8、PBS 膜形成室 2 0、PBS 炉体室 2 2 の内部にそれぞれ導入される。

【 0 0 6 2 】

各室に導入されたエアは、ボロンレスフィルタ 2 4 x を介して洗浄機 2 4 に、さらにボロンレスフィルタ 2 6 x を介して乾燥機 2 6 に、ボロンレスフィルタ 2 8 x を介して保管用クリーンブース 2 8 に、ボロンレスフィルタ 3 0 x を介して CVD 装置 3 0 に、ボロンレスフィルタ 3 2 x を介して PBS 前洗浄機 3 2 に、ボロンレスフィルタ 3 4 x を介して乾燥機 3 4 に、ボロンレスフィルタ 3 6 x を介して保管用クリーンブース 3 6 に、及びボロンレスフィルタ 3 8 x を介して PBS 装置 3 8 内にそれぞれ導かれ、最後にエア排出用空間 3 9 に排出される。

【 0 0 6 3 】

例えば、洗浄機 2 4, 3 2 からは一部のエアは直接排気され、CVD 装置 3 0 からは全て排気される。エア排出用空間 3 9 に達したエアは供給量全体の約 8 0 % となり、回収用パイプ 4 3 を通って第 2 エアパイプ 4 8 に戻され、再利用される。

【 0 0 6 4 】

上記したような本発明のクリーンルーム用空調設備 1 2 a を用いることによっ

て、クリーンルーム 1 4 内の雰囲気中のボロン濃度を 1.5 ng/m^3 以下に設定することが可能である。

【0065】

上記ボロンレスエアフィルタ 1 6 x, 1 6 y, 1 8 x, 2 0 x, 2 0 y, 2 2 x としては、具体的にはボロンフリー ULPA フィルタ（日本無機株式会社製、ATMMF-31-P-B）を用い、ボロンレス中性能フィルタ 5 2 x, 5 8 x としては、ボロンレス中性能フィルタ（日本無機株式会社製、EML-56-90）を用い、ボロンレスロールフィルタとしては DSR-340R-TH-C-2 さらにボロン吸着フィルタ 4 0 x, 4 4 x としては、ボロン吸着フィルタ（日本無機株式会社製、ACS-31-Q-b）を用いればよい。

【0066】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので、限定的に解釈されるものではないことはいうまでもない。

【0067】

（実験例 1：ボロン濃度が 1.5 ng/m^3 以下の雰囲気中の形成）

図 3 に示したクリーンルーム用空調設備（各フィルタとしては、具体例として例示した製品名のものを使用した）を用い、外調機の風量を $7000 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、圧力を外気圧に対し $20 \sim 30 \text{ mmH}_2\text{O}$ の加圧、空調機の風量を $37500 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、圧力を外気圧に対し $25 \sim 35 \text{ mmH}_2\text{O}$ の加圧とし、及びクリーンルームの室内圧を $3.0 \sim 4.0 \text{ mmH}_2\text{O}$ に設定し、フィルタ前後のボロン濃度を測定した。その結果を表 1 に示したように、フィルタ後のエア中のボロン濃度はいずれも 1.5 ng/m^3 以下に制御されていた。また、クリーンルーム内のパーティクルは 0 であった。

【0068】

【表 1】

| | フィルタ前エア中ボロン濃度 (ng/m ³) | フィルタ後エア中ボロン濃度 (ng/m ³) |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 外調機 | 10 ～ 30 | 2 ～ 10 |
| 空調機 | 5 ～ 25 | 2 ～ 10 |
| 天井 | 2 ～ 10 | 2 ～ 10 |
| 室内 | — | 4 ～ 13 |

【0069】

なお、空気中のボロン濃度の測定は次のように行なった。

ボロン回収方法：

- ・純水溶解（インピンジャーを用いたエア吸引方式）
- ・サンプル前回収用純水量——20 ml
- ・サンプル後回収純水量——約 17.5 ml
- ・吸引流量——1 リットル/min
- ・吸引時間——4 hrs
- ・ボロン分析法：ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）
- ・使用機器——MICROMASS 社製、PLASMATRACE 2

空気中のボロン濃度は、測定値に測定液量を乗じて質量を求め、採気量で除することにより算出した。

【0070】

（実施例 1：実験例 1 の雰囲気下における P B S 膜形成処理）

〈試料〉

シリコンウェーハ、直径 200 mm、C Z - P 型、 $8-15 \Omega \cdot \text{cm}$ 、結晶軸 $\langle 100 \rangle$

〈P B S 膜形成工程〉

前洗浄：S C - 1（アンモニア、過酸化水素、水）→希フッ酸洗浄→S C - 2（塩酸、過酸化水素、水）→スピン乾燥

P B S 処理：（温度）650℃、（時間）3.5 時間、（反応ガス）モノシラン、（膜厚）1.2 μm

【0071】

実験例 1 のクリーンルーム雰囲気下（ボロン濃度 $4 \sim 13 \text{ ng/m}^3$ ）において、上記試料を用い、上記条件にて P B S 膜形成を行った。試料中のボロン濃度の測定を S I M S（装置：I M S - 4 F、メーカー：仏カメカ社）を用いて行い、その結果を図 4 に示した。図 4 から明らかなように、P B S 膜中のボロン濃度は $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、P B S 膜と基板シリコンの境界を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内におけるボロン濃度（約 $6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ ）はこの近傍層に外接する基板単結晶シリコン中のボロン濃度（約 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ ）より低く（増分はマイナス）、同じく外接する P B S 層中のボロン濃度（約 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ ）に対して、その差は $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ である。

【0 0 7 2】

（比較例 1：従来の雰囲気下における P B S 膜形成）

従来の雰囲気下（ボロン濃度 $50 \sim 80 \text{ ng/m}^3$ ）において、実施例 1 と同様の試料を用い、同一の条件にて P B S 膜形成を行った。試料中のボロン濃度の測定を実施例 1 と同様に行って、その結果を図 5 に示した。図 4 と図 5 のボロン濃度の分布の差が雰囲気中のボロン濃度の差に基づくボロンによる汚染の影響を示しており、図 5 では P B S 膜中のボロン濃度は界面近傍で急激に上昇して、最大値は約 $6 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ であり P B S 層と基板シリコンとの境界を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内のボロン濃度は約 $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ で外接する P B S 層及びシリコン単結晶に対する濃度の増加は $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ をはるかに超えている。

【0 0 7 3】

（実施例 2：実験例 1 の雰囲気下における P B S 膜形成 + C V D 処理）

〈試料〉

シリコンウェーハ、直径 200 mm 、C Z - P 型、 $8 - 15 \Omega \cdot \text{cm}$ 、結晶軸 $\langle 100 \rangle$

〈P B S 膜形成工程〉

前洗浄：S C - 1（アンモニア、過酸化水素、水）→希フッ酸洗浄→S C - 2（塩酸、過酸化水素、水）→スピンドル乾燥

P B S 膜形成：（温度） 650°C 、（時間）3.5 時間、（反応ガス）モノシラ

ン、(膜厚) $1.2 \mu\text{m}$

【0074】

〈CVD処理工程〉

前洗浄: SC-1 (アンモニア、過酸化水素、水) → 希フッ酸洗浄 → SC-2 (塩酸、過酸化水素、水) → スピン乾燥

CVD処理: (温度) 430°C 、(時間) 10分、(反応ガス) ①モノシラン、
②酸素、(膜厚) $0.3 \mu\text{m}$

〈エピタキシャル工程〉

前洗浄: SC-1 (アンモニア、過酸化水素、水) → SC-2 (塩酸、過酸化水素、水) → IPA乾燥

エピタキシャル処理: (温度) 1100°C 、(時間) 10分、(反応ガス) ①トリクロシラン②水素、(膜厚) $5.0 \mu\text{m}$

【0075】

実験例1のクリーンルーム雰囲気下(ボロン濃度 $4 \sim 13 \text{ ng}/\text{m}^3$)において、上記試料を用い、上記条件にてPBS膜形成及びCVDシリコン酸化物膜形成を行い、その後エピタキシャル膜成長を行った。裏面のCVDシリコン酸化物膜を20%HF溶液で溶解除去した後、試料のPBS膜及び基板単結晶シリコン中のボロン濃度の測定を実施例1と同様に行い、その結果を図6に示した。

【0076】

図6から明らかなように、ボロンがCVDシリコン酸化物膜形成時の加熱によって基板単結晶シリコンからPBS膜中に拡散していることが認められるが、PBS膜と基板単結晶シリコンとの境界を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の間のボロン濃度は約 $6 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ で外接するPBS膜中のボロン濃度(約 $1 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$)に対し、その増分は $1 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ より少なく、又外接する単結晶シリコン中のボロン濃度(約 $1 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$)よりむしろ低く、ウェーハの処理中におけるボロンの汚染のレベルは低く抑えられていることが確認された。

【0077】

(比較例2: 従来の雰囲気下におけるPBS膜形成+実験例1の雰囲気下におけるCVD処理)

従来の雰囲気下（ボロン濃度 $50 \sim 80 \text{ ng/m}^3$ ）において、実施例 2 と同様の試料を用い、同一の条件にて P B S 膜形成を行い、次に実験例 1 のクリーンルーム雰囲気下（ボロン濃度 $4 \sim 13 \text{ ng/m}^3$ ）において、実施例 2 と同一の条件にて C V D シリコン酸化物膜形成を行い、その後エピタキシャル膜成長を行った。裏面の C V D シリコン酸化物膜を 20 % H F 溶液で溶解除去した後、試料の P B S 膜と基板単結晶シリコン中のボロン濃度の測定を実施例 1 と同様に行い、その結果を図 7 に示した。

【 0 0 7 8 】

図 7 から明らかなように、P B S 膜形成処理の前に試料の基板単結晶シリコンウェーハ表面に雰囲気中のボロンが付着し、これが P B S 膜形成及び C V D シリコン酸化物膜形成の際の加熱によって P B S 膜中及び基板単結晶シリコン中に拡散するが P B S 膜と基板単結晶シリコンとの境界を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の界面近傍層内のボロン濃度は平均約 $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ で外接する基板単結晶シリコン中の平均ボロン濃度約 $1.2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 及び外接する P B S 膜中の平均ボロン濃度 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ に対し大幅に高い値を示している。

【 0 0 7 9 】

P B S 膜の厚さ $0 \mu\text{m}$ 、すなわち、C V D シリコン酸化物膜との境界のボロン濃度は $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ で C V D シリコン酸化物膜形成段階での雰囲気中のボロン濃度を 15 ng/m^3 以下に抑制した結果、P B S 膜中のボロン濃度 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ に近い値に抑制されていることが示される。

【 0 0 8 0 】

（比較例 3：実験例 1 の雰囲気下における P B S 膜形成 + 従来の雰囲気下における C V D 処理）

実験例 1 のクリーンルーム雰囲気下（ボロン濃度 $4 \sim 13 \text{ ng/m}^3$ ）において、実施例 2 と同様の試料を用い、同一の条件にて P B S 膜形成を行い、次に従来の雰囲気下（ボロン濃度 $50 \sim 80 \text{ ng/m}^3$ ）において、実施例 2 と同一の条件にて C V D シリコン酸化物膜形成を行い、その後エピタキシャル膜成長を行った。裏面の C V D シリコン酸化物膜を 20 % H F 水溶液で溶解除去した後、試料 P B S 膜および基板単結晶シリコン中のボロン濃度の測定を実施例 1 と同様に行い、そ

の結果を図8に示した。

【0081】

図8から明らかなように、ボロン濃度の高い雰囲気中に付着したボロンがP B S膜とC V Dシリコン酸化物膜の界面（図中深さ0 μ m）側からP B S膜内へ拡散し、深さ0.5 μ mまでのボロンの平均濃度は 2×10^{15} atoms/cm³と高い値を示し、深さ0.5 μ m以上のP B S膜中のボロンの平均濃度約 8×10^{14} atoms/cm³に対し大幅に増加している。一方、P B S膜形成は雰囲気中のボロンの濃度を15 ng/cm³以下に抑えた状態で行ったので、P B S膜と基板単結晶シリコンとの境界を含む幅1 μ mの中のボロンの平均濃度は約 1.5×10^{15} atoms/cm³であり、外接する単結晶シリコン中のボロンの平均濃度（約 2×10^{15} atoms/cm³）以下の値に抑制されている。

【0082】

すなわち、基板単結晶シリコン表面に付着したボロン量は所定のボロン濃度に対し殆ど影響を与えない程度に少なく、P B S膜中へこの界面から拡散するボロンもP B S膜形成時の膜中のボロン濃度にほとんど影響を与えないことが知られる。

【0083】

（比較例4：従来の雰囲気下におけるP B S膜形成+C V D処理）

従来の雰囲気下（ボロン濃度50～80 ng/m³）において、実施例2と同様の試料を用い、同一の条件にてP B S膜形成を行い、次にその従来の雰囲気下のまま、実施例2と同一の条件にてC V Dシリコン酸化物膜形成を行い、その後エピタキシャル膜成長を行った。裏面のC V Dシリコン酸化物膜を20% H F水溶液で溶解除去した後、試料中のボロン濃度の測定を実施例1と同様に行い、その結果を図9に示した。

【0084】

図9から明らかなように、P B S膜中のボロン濃度はP B S膜と基板単結晶シリコンとの境界からの付着ボロンの拡散とC V Dシリコン酸化物膜とP B S膜との界面（図中深さ0 μ m）からの付着ボロンの拡散によって、図7及び図8と比較しておよそ1桁以上の高い値を示しており、P B S膜と基板単結晶シリコンと

の境界を含む幅 $1\ \mu\text{m}$ の間のボロンの平均濃度 ($\text{約 } 4 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$) は外接する基板単結晶シリコン中のボロンの平均濃度 ($\text{約 } 1.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$) に対し、およそ $2.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ も増加している。

【0085】

また、上記の実施例と比較例から明らかなように、雰囲気中のボロン濃度を 15 ng/m^3 以下に抑制して形成した P B S 膜中のボロン濃度は膜の少なくとも一部において $3 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが知られる。

【0086】

なお、図4～図9において、中央の縦線は界面で、界面の左側は P B S 膜、右側は基板単結晶シリコンである。図7、図8及び図9において、符号 120 はエピタキシャル層成長工程でのボロンの拡散方向を示す。

【0087】

(比較例5)

図11に示した従来のクリーンルーム空調設備（外調機ロールフィルタ：日本無機株式会社製 A T - 200 - K S、外調機中性能フィルタ：日本無機株式会社製 A S T C - 56 - 95、空調機プレフィルタ：日本無機株式会社製 D S - 600 - 31 - R E A - 20、空調機中性能フィルタ：日本無機株式会社製 A S T C - 56 - 95、クリーンルーム内 U L P A：日本無機株式会社製 N M O - 320）を用い、外調機の風量 $7000 \text{ m}^3/\text{hr}$ でその圧力を外気圧に対し $10 \sim 20 \text{ mm H}_2\text{O}$ の加圧状態、空調機の風量 $3750 \text{ m}^3/\text{hr}$ でその圧力は外気圧に対し $15 \sim 25 \text{ mm H}_2\text{O}$ の加圧状態及びクリーンルームの内圧を $3.0 \sim 4.0$ に設定し、フィルタ前後のエア中のボロン濃度を実施例1と同様に測定し、表2に示した。

【0088】

表2の結果から明らかなごとく、従来設備によれば、フィルタ後のエア中のボロン濃度を 15 ng/m^3 以下に制御することは不可能であった。なお、クリーンルーム内のパーティクルは0であった。さらに、このクリーンルーム雰囲気中でウェーハ処理を行なったところ、ウェーハに吸着するボロン濃度を $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に低減することは不可能であった。

【0089】

【表2】

| | フィルタ前エア中ボロン 濃度 (ng/m ³) | フィルタ後エア中ボロン 濃度 (ng/m ³) |
|-----|--|--|
| 外調機 | 10 ～ 30 | 10 ～ 30 |
| 空調機 | 20 ～ 50 | 30 ～ 60 |
| 天井 | 30 ～ 60 | 50 ～ 70 |
| 室内 | — | 50 ～ 80 |

【0090】

(実験例2)

実施例2と同様のシリコンウェーハに対して同様の条件で前洗浄を施した後、クリーンルーム（相対湿度：30～50%、温度：25℃±3℃、圧力：大気圧+3～5mmHg、ボロン濃度：60ng/m³）内に2時間放置した場合の放置時間とウェーハ表面のボロンの付着量の関係をSIMS（装置：IMS-4F、メーカー：仏カメカ社）を用いて調べ、図12に示した。図12から明らかなように、放置時間が1時間を越えると、ボロンの付着量が飽和状態となることを確認した。

【0091】

(実験例3)

室内雰囲気中のボロン濃度を5、10、30及び60ng/m³の4段階に変化させた点を除いて実験例2の雰囲気と同一条件のクリーンルーム内に実験例2と同様のウェーハを2時間放置し、それぞれの場合のウェーハ表面のボロンの付着量 (atoms/cm²) を実験例2と同様にSIMSを用いて測定し、両者の間の関係を図13に示すように定量的に把握した。図13に明示されるように、環境雰囲気中のボロン濃度を15ng/m³以下とすれば、ウェーハ表面のボロン付着量が 1×10^{10} atoms/cm²以下に抑制されることがわかった。

【0092】

【発明の効果】

以上述べたごとく、本発明のシリコンウェーハ及びシリコンエピタキシャルウェーハでは、表面、PBS膜、基板単結晶シリコン、PBS膜とCVDシリコン

酸化物膜、基板単結晶シリコンとエピタキシャル層との界面のボロン汚染量が所定濃度以下に抑制されているため、品質が安定し、デバイス特性に悪影響を与えることがないという効果が達成される。

【0093】

本発明のシリコンウェーハの製造方法及びシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法によれば、本発明の品質の安定したシリコンウェーハ及びシリコンエピタキシャルウェーハを安価でかつ効率よく製造できる利点がある。

【0094】

本発明の雰囲気調整設備及びクリーンルームによれば、雰囲気及びクリーンルーム雰囲気中のボロン濃度が所望濃度以下に制御されているので、ウェーハ上へのボロン付着を極めて低く抑えることができる。また、本発明のクリーンルーム用空調設備によれば、クリーンルーム雰囲気中のボロン濃度を大幅に低減することができ、ボロンによる汚染を抑制した各種のシリコンウェーハ、あるいはエピタキシャルウェーハを安定して生産できるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のシリコンウェーハ及びシリコンエピタキシャルウェーハの製造方法を示すフローチャートである。

【図2】 本発明のシリコンウェーハ及びシリコンエピタキシャルウェーハの製造手順を示す説明図で、(a)はシリコンウェーハ、(b)はシリコンウェーハに多結晶シリコン層を形成した状態、(c)は(b)のシリコンウェーハの背面の多結晶シリコン層(PBS膜)上にさらにCVDシリコン酸化物膜を形成した状態、(d)はシリコンウェーハの表面の多結晶シリコン層を除去した状態及び(e)は(d)の状態からシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成した状態をそれぞれ示す。

【図3】 本発明のクリーンルーム用空調設備を示す概略説明図である。

【図4】 実施例1における試料の深さ方向に対する試料中のボロン濃度を示すグラフである。

【図5】 比較例1における試料の深さ方向に対する試料中のボロン濃度を示すグラフである。

【図 6】 実施例 2 における試料の深さ方向に対する試料中のボロン濃度を示すグラフである。

【図 7】 比較例 2 における試料の深さ方向に対する試料中のボロン濃度を示すグラフである。

【図 8】 比較例 3 における試料の深さ方向に対する試料中のボロン濃度を示すグラフである。

【図 9】 比較例 4 における試料の深さ方向に対する試料中のボロン濃度を示すグラフである。

【図 10】 従来のシリコンウェーハ及びシリコンエピタキシャルウェーハの製造手順を示す説明図で、(a) はシリコンウェーハ、(b) はシリコンウェーハに多結晶シリコン層を形成した状態、(c) は (b) のシリコンウェーハの背面の多結晶シリコン層 (PBS 膜) 上にさらに CVD シリコン酸化物膜を形成した状態、(d) はシリコンウェーハの表面の多結晶シリコン層を除去した状態及び (e) は (d) の状態からシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成した状態をそれぞれ示す。

【図 11】 従来のクリーンルーム用空調設備の一例を示す概略説明図である。

【図 12】 実験例 2 におけるウェーハの放置時間とウェーハボロン付着量との関係を示すグラフである。

【図 13】 実験例 3 における環境雰囲気中のボロン濃度とシリコンウェーハ表面におけるボロン付着量の関係を示すグラフである。

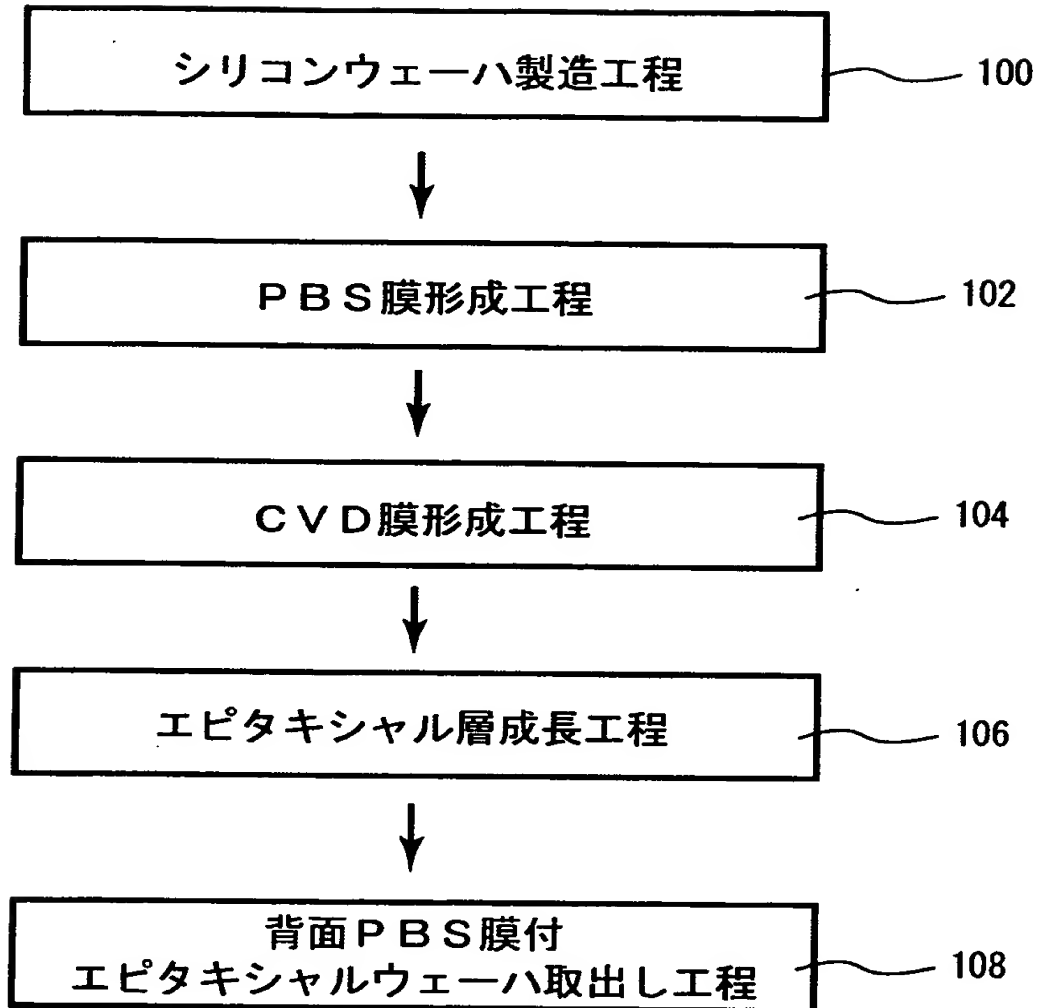
【符号の説明】

12, 12a : 空調設備、14 : クリーンルーム、16 : CVD 処理室、18 : CVD 炉体室、20 : PBS 膜形成室、22 : PBS 炉体室、24 : CVD 処理前洗浄機、26 : 乾燥機、28 : 保管用クリーンブース、30 : CVD 装置、32 : PBS 膜形成前洗浄機、34 : 乾燥機、36 : 保管用クリーンブース、38 : PBS 装置、39 : エア排出用空間、40 : 外調機、42 : 不純物除去装置、43 : 回収パイプ、44 : 空調機、46 : 第 1 エアパイプ、48 : 第 2 エアパイプ、50 : 第 3 エアパイプ、52, 58 : 中性能フィルタ、54, 56 : ファ

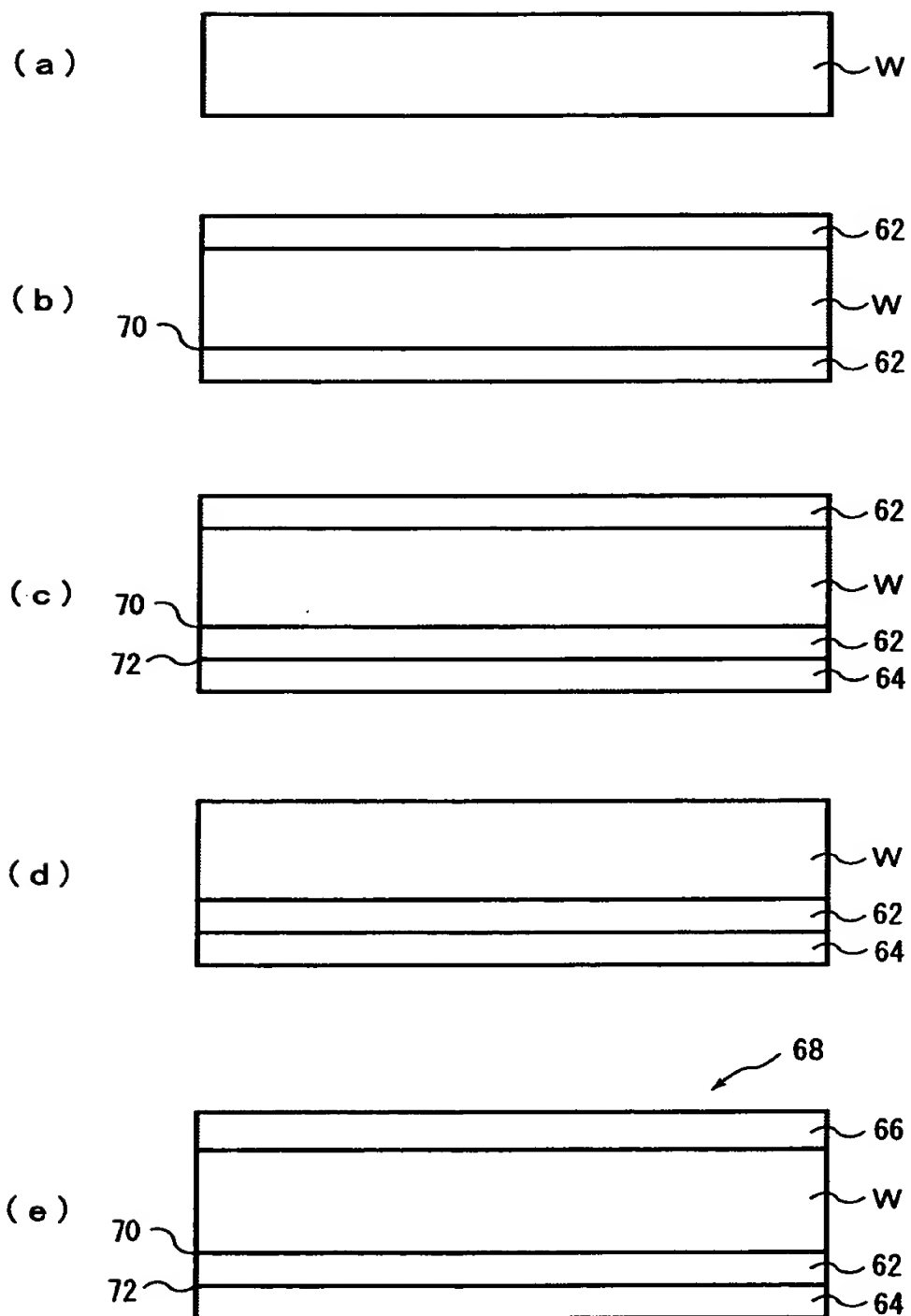
ン、16a, 16b, 18a, 20a, 20b, 22a, 24a, 26a, 28a, 30a, 32a, 34a, 36a, 38a:エアフィルタ、16x, 16y, 18x, 20x, 20y, 22x:ボロンレスエアフィルタ、52x, 58x:ボロンレス中性能フィルタ、40x, 44x:ボロン吸着フィルタ、62, 62a:PBS膜、64:CVDシリコン酸化物膜、66:エピタキシャル層、68, 68a:背面PBS膜付エピタキシャルウェーハ、70, 72:界面、98:プレフィルタ、99:ロールフィルタ、99x:ボロンレスロールフィルタ、100:シリコンウェーハ製造工程、102:PBS膜形成工程、104:CVD膜形成工程、106:エピタキシャル層成長工程、108:背面PBS膜はエピタキシャルウェーハ取出し工程、120:エピタキシャル膜成長工程でのPBS膜中へのボロンの拡散方向、W:シリコンウェーハ。

【書類名】 図面

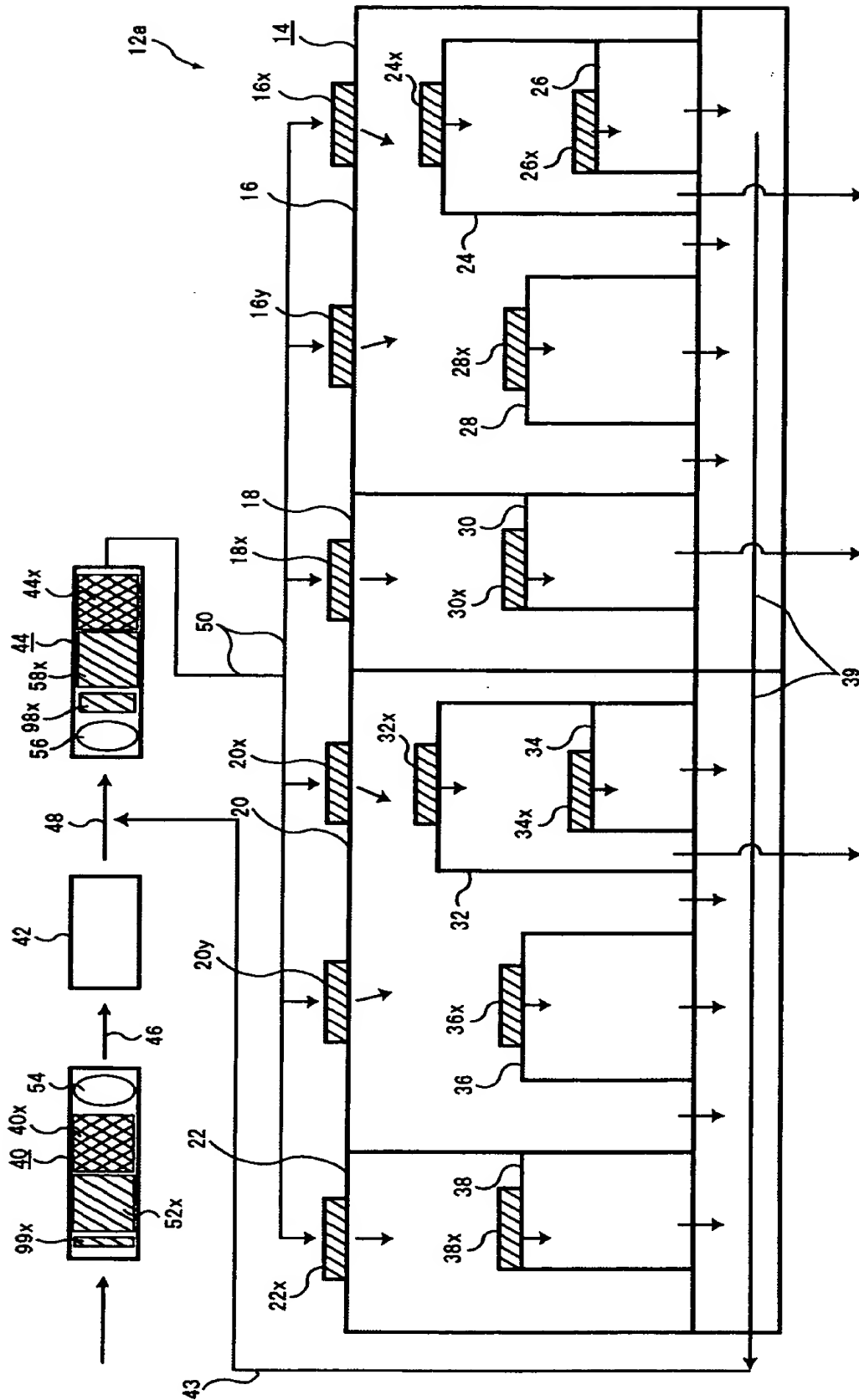
【図 1】



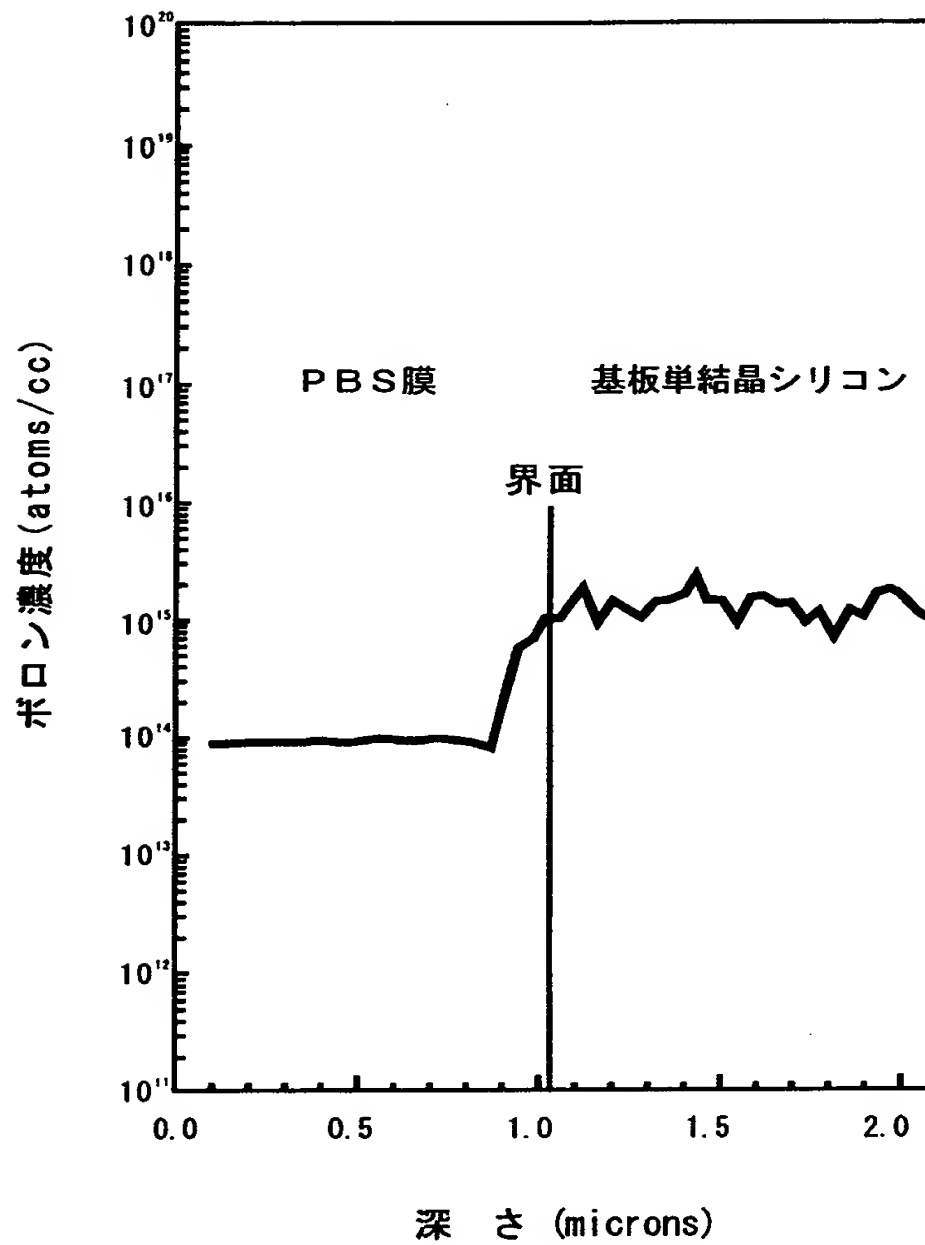
【図 2】



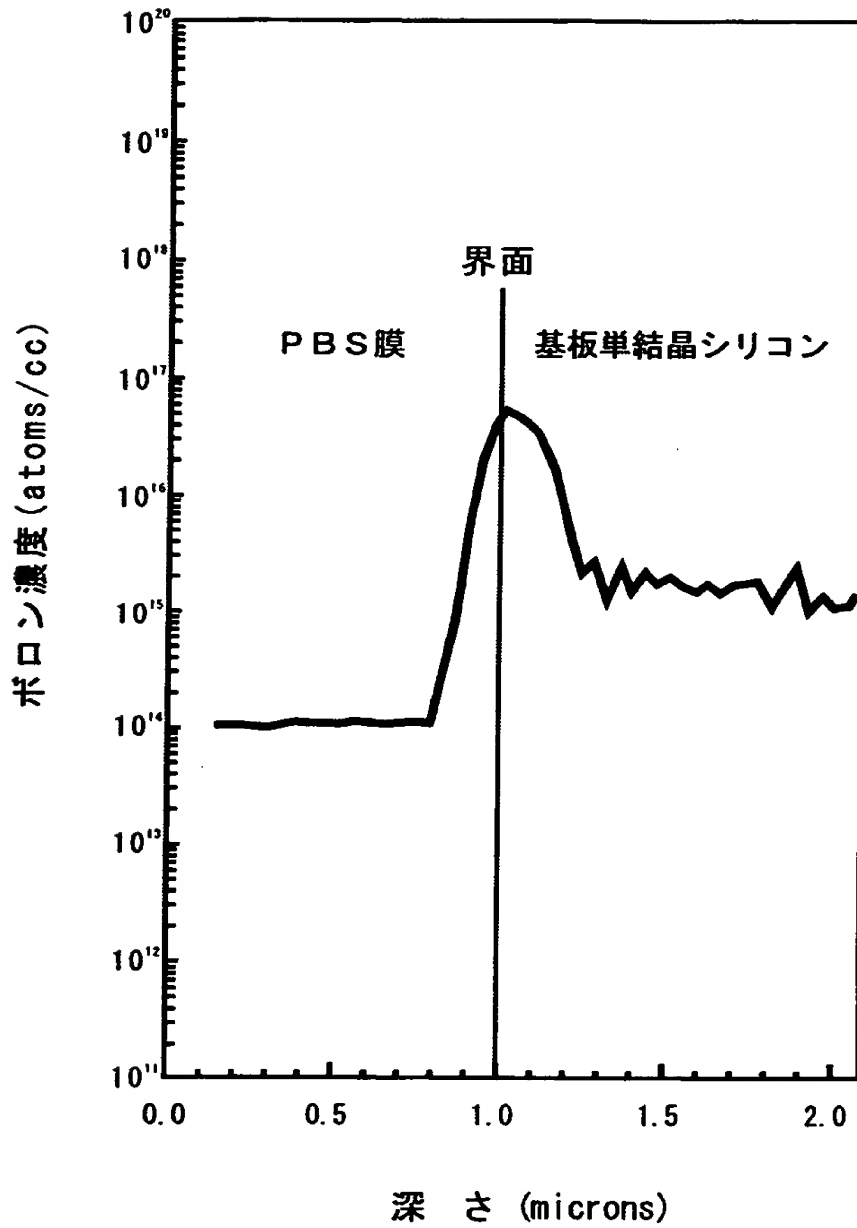
【図 3】



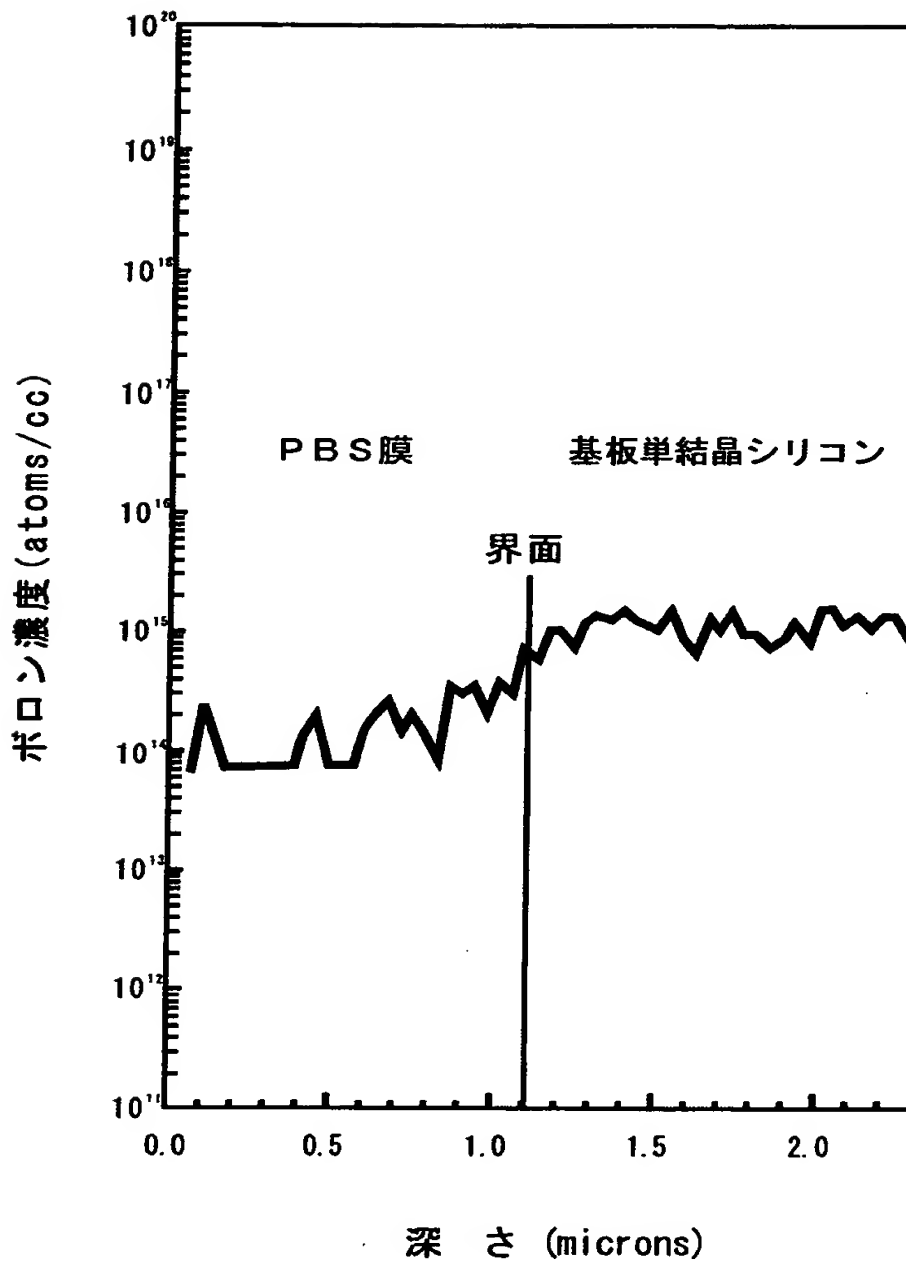
【図 4】



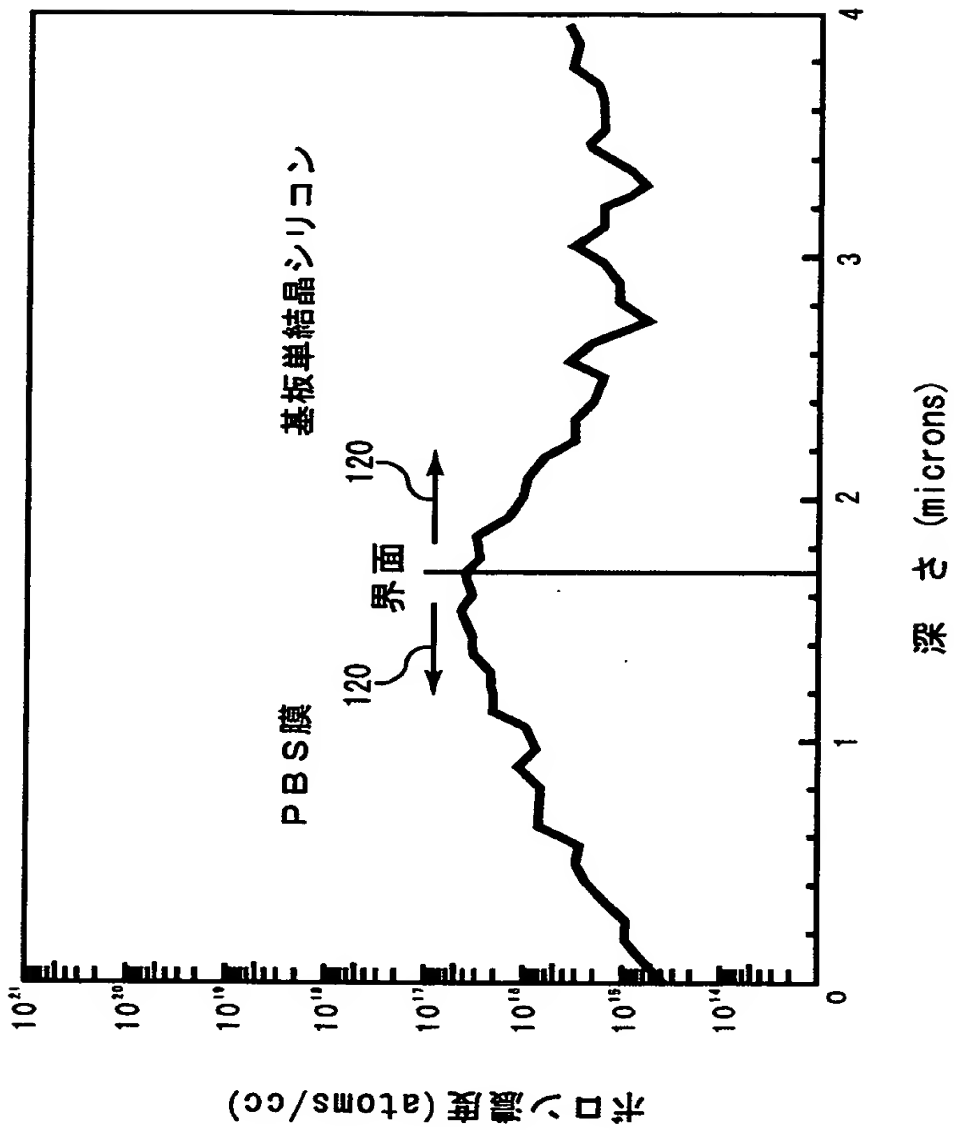
【図 5】



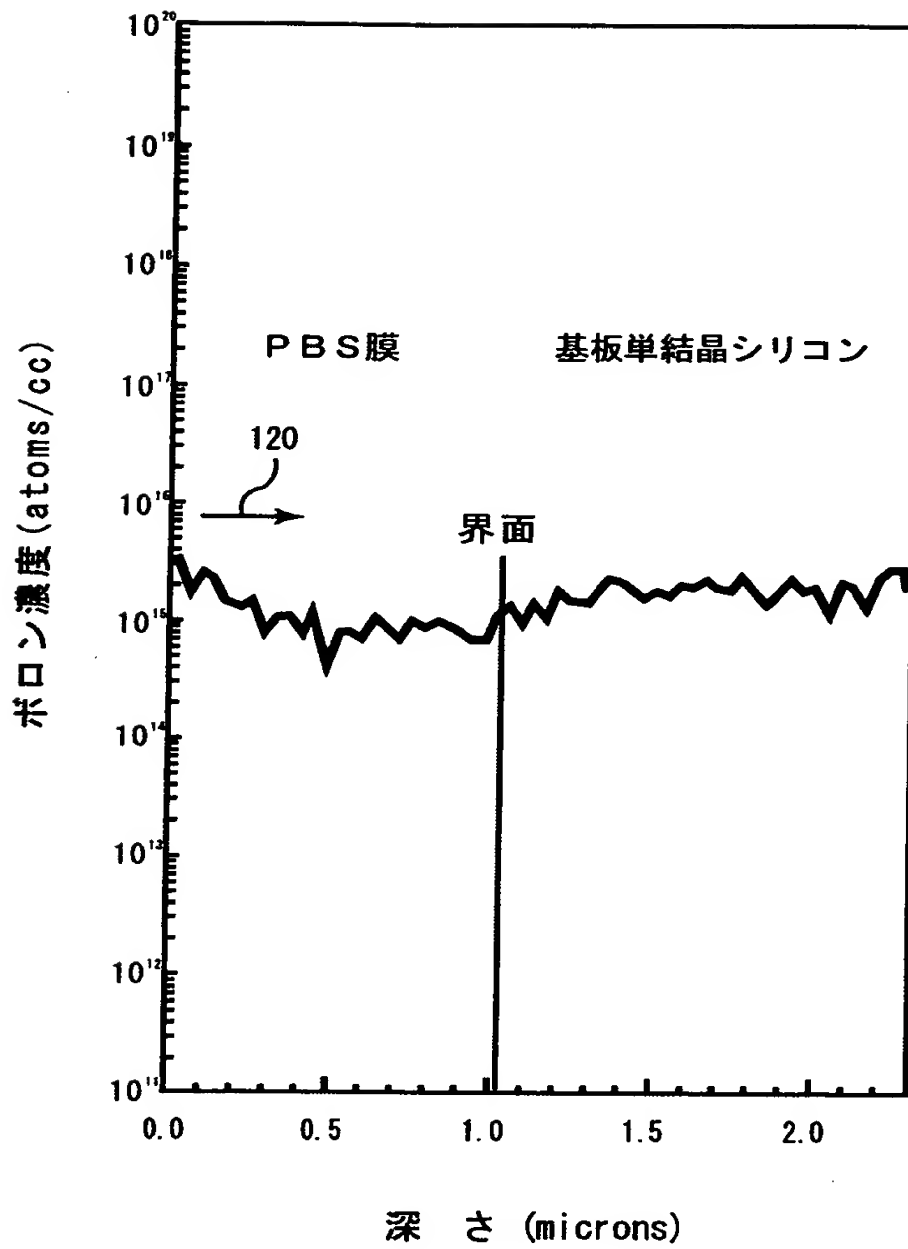
【図 6】



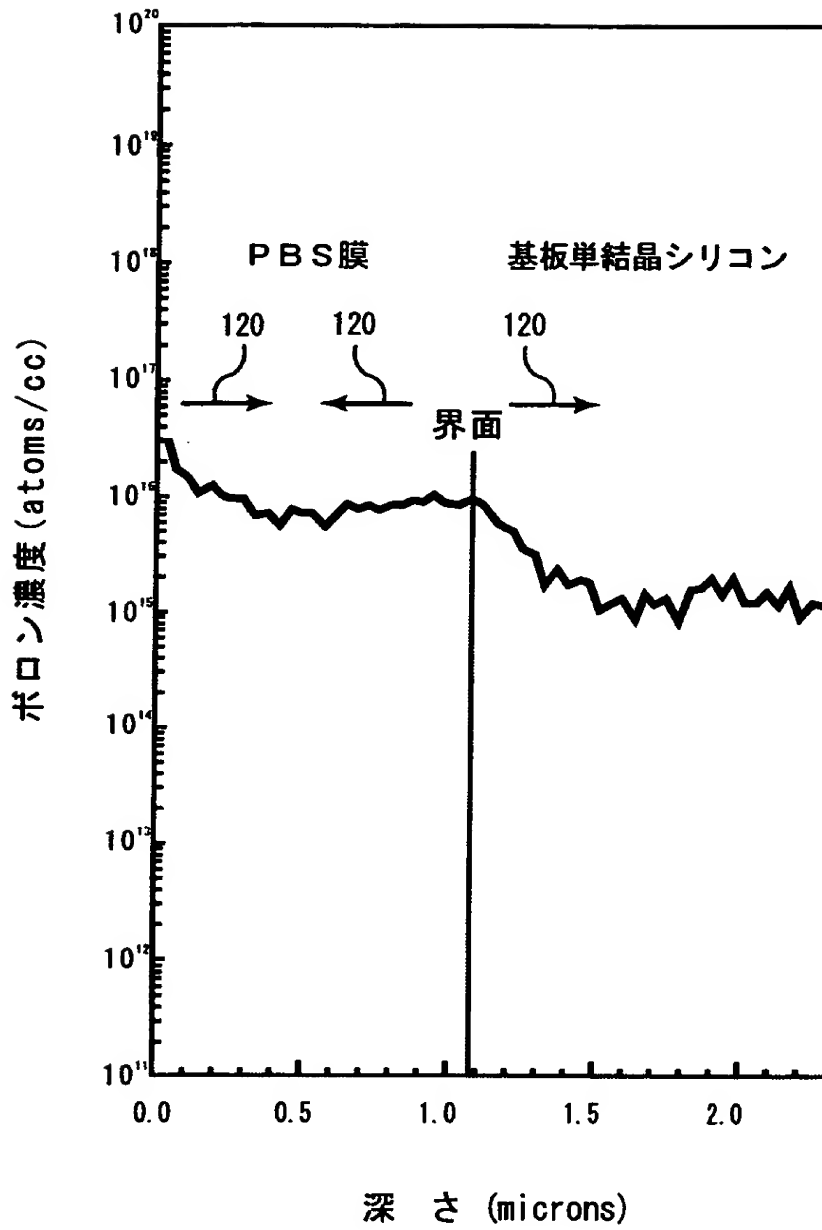
【図 7】



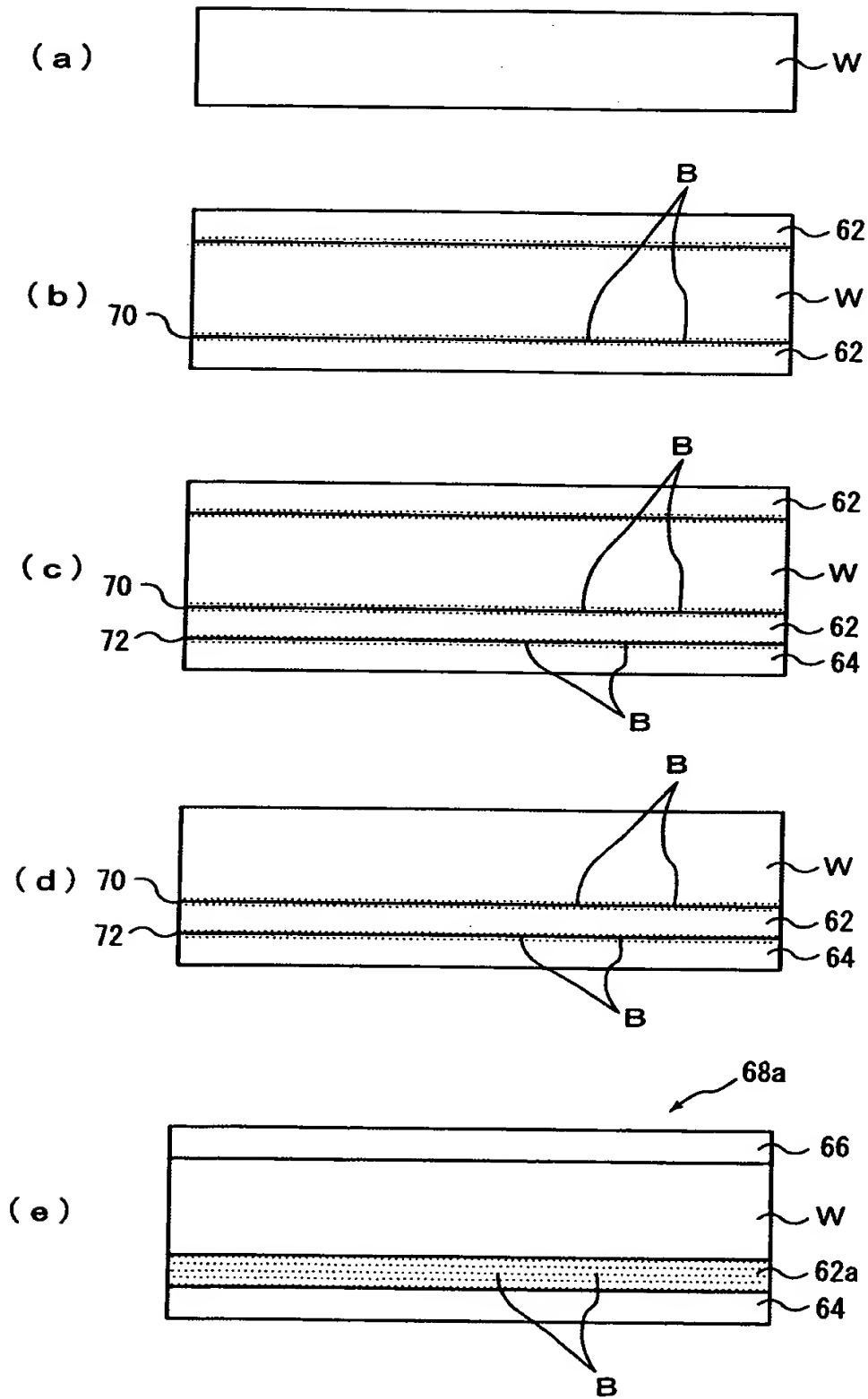
【図 8】



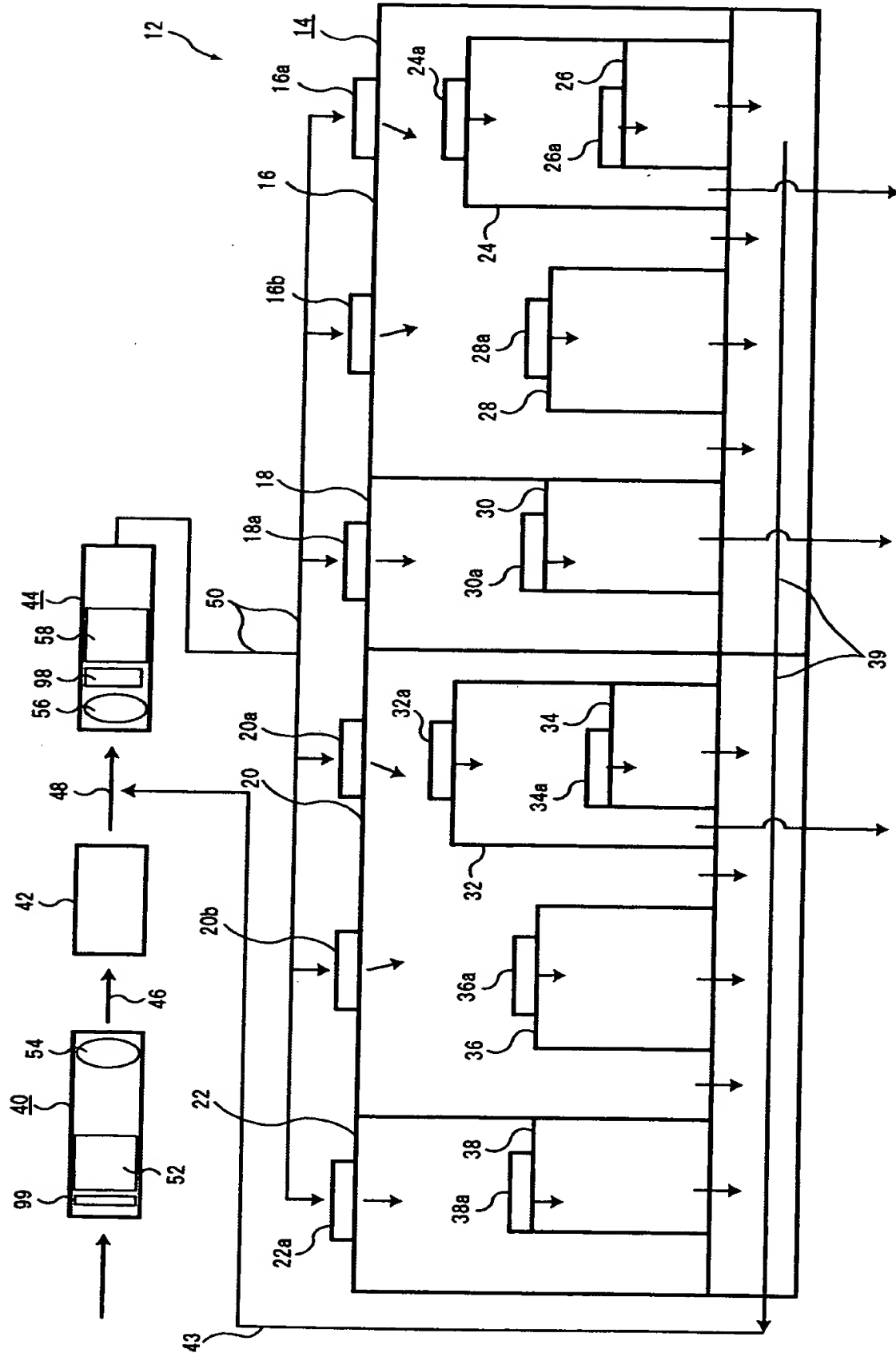
【図 9】



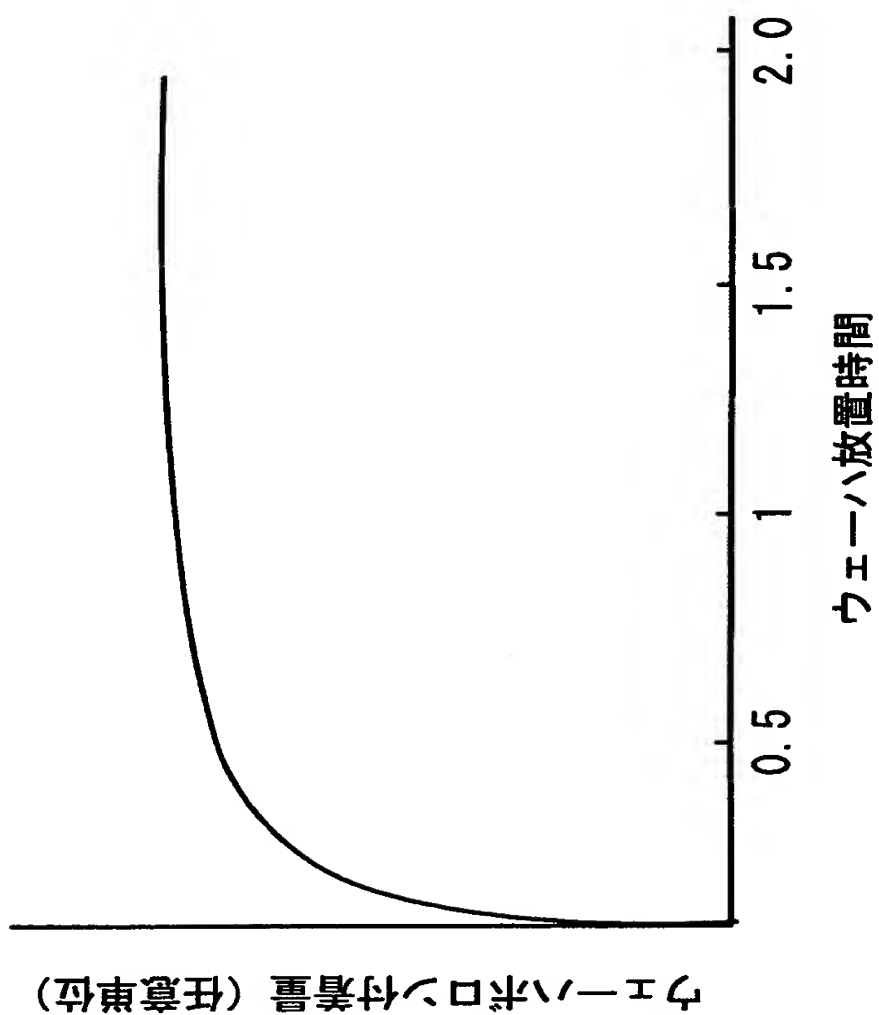
【図 1 0】



【図 1 1】

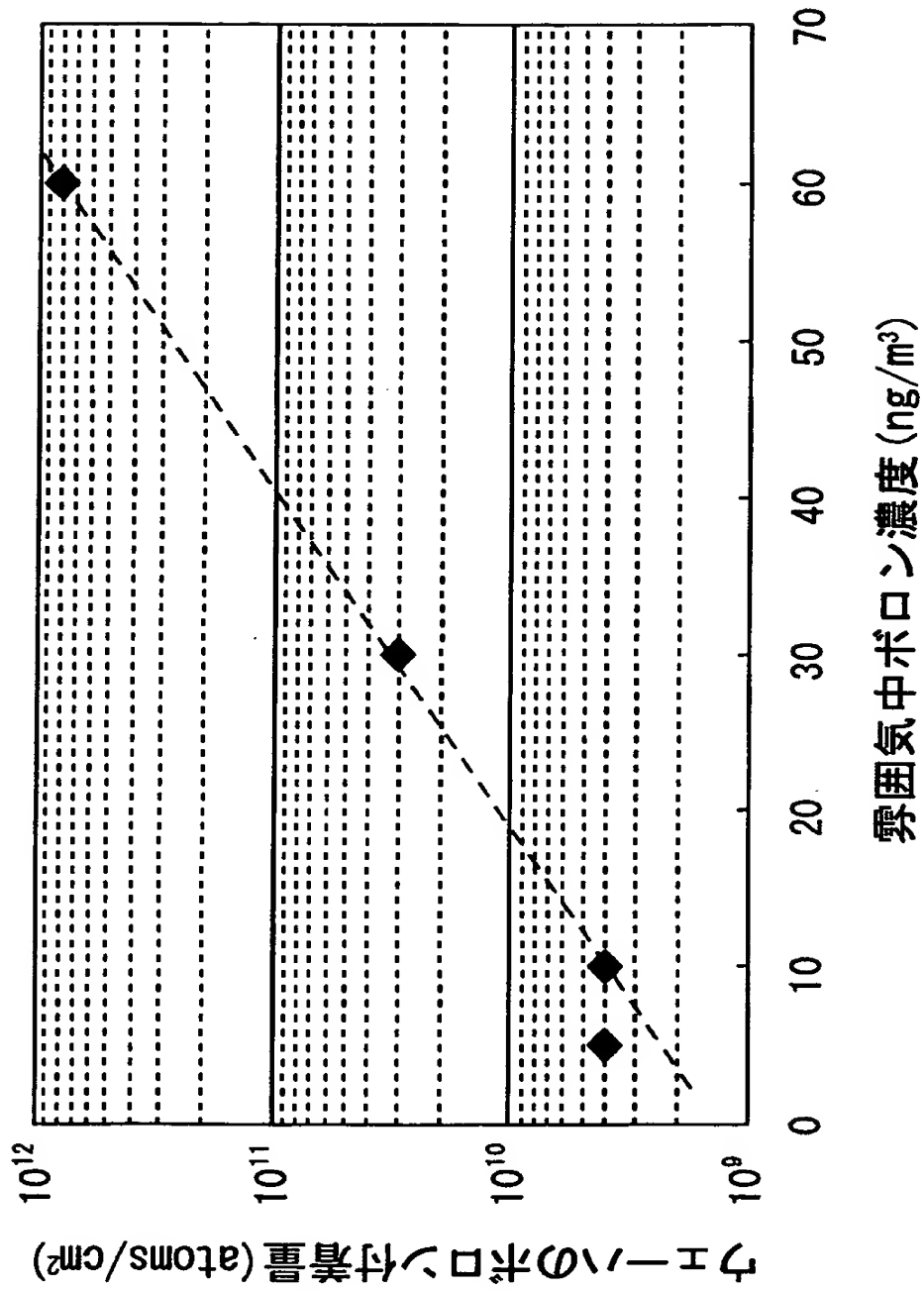


【図 1 2】



【図 1 3】

雰囲気中のボロン濃度とウェーハボロン付着量の関係図



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

環境からのボロン汚染を抑制しデバイス特性に悪影響を与えない品質の安定したシリコンウェーハ、エピタキシャルウェーハ及びそれらの効果的な製造方法を提供する。

【解決手段】

表面の付着ボロンの量が 1×10^{10} atoms/cm² 以下であるようにした。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第277255号 |
| 受付番号 | 59900951601 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 仲村 百合子 1730 |
| 作成日 | 平成11年10月 4日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|------------------|
| 【識別番号】 | 390004581 |
| 【住所又は居所】 | 群馬県群馬郡群馬町足門762番地 |
| 【氏名又は名称】 | 三益半導体工業株式会社 |

【特許出願人】

| | |
|----------|------------------|
| 【識別番号】 | 591037498 |
| 【住所又は居所】 | 長野県更埴市大字屋代1393番地 |
| 【氏名又は名称】 | 長野電子工業株式会社 |

【特許出願人】

| | |
|----------|------------------------------|
| 【識別番号】 | 000214928 |
| 【住所又は居所】 | 新潟県中頸城郡頸城村大字城野腰新田596番地 -2 |
| 【氏名又は名称】 | 直江津電子工業株式会社 |

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------|
| 【識別番号】 | 000190149 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 |
| 【氏名又は名称】 | 信越半導体株式会社 |

【代理人】

| | |
|----------|---|
| 申請人 | |
| 【識別番号】 | 100080230 |
| 【住所又は居所】 | 東京都豊島区東池袋3丁目7番8号 若井ビル3 02号 石原国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 石原 詔二 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 0 0 0 4 5 8 1]

| | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 群馬県群馬郡群馬町足門 7 6 2 番地 |
| 氏 名 | 三益半導体工業株式会社 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591037498]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1991年 1月31日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 長野県更埴市大字屋代1393番地 |
| 氏 名 | 長野電子工業株式会社 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 1 4 9 2 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変更理由] 新規登録

住 所 新潟県中頸城郡頸城村大字城野腰新田 5 9 6 番地 - 2
氏 名 直江津電子工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000190149]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
氏 名 信越半導体株式会社